



PCT

特許協力条約に基づいて公開された国際出願

<p>(51) 国際特許分類6 C23C 22/24, C25D 11/38, B32B 15/08</p>	<p>A1</p>	<p>(11) 国際公開番号 WO97/16582</p> <p>(43) 国際公開日 1997年5月9日(09.05.97)</p>
<p>(21) 国際出願番号 PCT/JP96/01202</p> <p>(22) 国際出願日 1996年5月2日(02.05.96)</p> <p>(30) 優先権データ 特願平7/309857 1995年11月2日(02.11.95) JP</p> <p>(71) 出願人 (米国を除くすべての指定国について) 東洋鋼板株式会社(TOYO KOHAN CO., LTD.)(JP/JP) 〒100 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 Tokyo, (JP)</p> <p>(72) 発明者：および</p> <p>(75) 発明者／出願人 (米国についてのみ) 清水信義(SHIMIZU, Nobuyoshi)(JP/JP) 〒744 山口県下松市大字西豊井1747-2番地 Yamaguchi, (JP) 駒井正雄(KOMAI, Masao)(JP/JP) 〒744 山口県下松市切山233番地の5 Yamaguchi, (JP) 谷口 歩(TANIGUCHI, Ayumu)(JP/JP) 〒744 山口県下松市大字西豊井1633番地 Yamaguchi, (JP)</p> <p>(74) 代理人 弁理士 太田明男(OHTA, Akio) 〒100 東京都千代田区霞が関一丁目4番3号 東洋鋼板株式会社内 Tokyo, (JP)</p>		<p>(81) 指定国 AU, CA, CN, KR, SG, TR, US, ユーラシア特許 (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), 欧州特許 (AT, BE, CH, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE).</p> <p>添付公開書類 国際調査報告書</p>
<p>(54)Title: PROCESS FOR PRODUCING LAMINATED STEEL SHEET, LAMINATED STEEL SHEET, AND SURFACE-TREATED STEEL SHEET USED THEREFOR</p> <p>(54)発明の名称 ラミネート鋼板の製造法、ラミネート鋼板及びそれに用いる表面処理鋼板</p> <p>(57) Abstract A laminated steel sheet produced by laminating a surface-treated steel sheet having an outermost chromium oxide layer having a specific surface area of 1.08 to 1.35 with a plastic film on at least one side thereof, the film being excellent in tenacious adhesion after lamination.</p>		

(57) 要約

本発明のラミネート鋼板は、最表面にあるクロムオキシドの比表面積の値が1.08～1.35である表面処理鋼板を基板として、この基板の少なくとも片面にプラスチックフィルムをラミネートしたものであり、加工後のフィルム密着性に優れている。

情報としての用途のみ

PCTに基づいて公開される国際出願をパンフレット第一頁にPCT加盟国を同定するために使用されるコード

AL	アルバニア	EE	エストニア	LR	リベリア	RU	ロシア連邦
AM	アルメニア	ES	スペイン	LS	レソト	SD	スーダン
AT	オーストリア	FI	フィンランド	LT	リトアニア	SE	スウェーデン
AU	オーストラリア	FR	フランス	LU	ルクセンブルグ	SG	シンガポール
AZ	アゼルバイジャン	GA	ガボン	LV	ラトヴィア	SI	スロヴェニア
BB	バルバドス	GB	イギリス	MC	モナコ	SK	スロヴァキア共和国
BE	ベルギー	GE	グルジア	MD	モルドバ	SN	セネガル
BF	ブルキナ・ファソ	GH	ガーナ	MG	マダガスカル	SZ	スワジランド
BG	ブルガリア	GN	ギニア	MK	マケドニア旧ユーゴスラ	TD	チャード
BJ	ベナン	GR	ギリシャ	UA	ウクライナ	TG	トーゴ
BR	ブラジル	HU	ハンガリー	ML	マリ	TJ	タジキスタン
BY	ベラルーシ	IE	アイルランド	MN	モンゴル	TM	トルクメニスタン
CA	カナダ	IS	アイスランド	MR	モリタニア	TR	トルコ
CF	中央アフリカ共和国	IT	イタリア	MW	マラウイ	TT	トリニダード・トバゴ
CG	コンゴ	JP	日本	MX	メキシコ	UA	ウクライナ
CH	スイス	KE	ケニア	NE	ニジェール	UG	ウガンダ
CI	コート・ジボアール	KG	キルギスタン	NL	オランダ	US	米国
CM	カメルーン	KP	朝鮮民主主義人民共和国	NO	ノルウェー	UZ	ウズベキスタン共和国
CN	中国	KR	大韓民国	NZ	ニュージーランド	VN	ベトナム
CZ	チェコ共和国	KZ	カザフスタン	PL	ポーランド	YU	ユーゴスラビア
DE	ドイツ	LI	リヒテンシュタイン	PT	ポルトガル		
DK	デンマーク	LK	スリランカ	RO	ルーマニア		

## 明 細 書

ラミネート鋼板の製造法、ラミネート鋼板及びそれに用いる表面処理鋼板

## 5 技術分野

本発明は加工後のフィルム密着性に優れたラミネート用の表面処理鋼板及びその製造方法に関するものである。

## 背景技術

- 10 従来、鋼板上にフィルムを被覆するラミネート鋼板の原板として用いられるものには、例えば、特開平7-138786号公報に記載されたような表面処理鋼板がある。

- しかし、上記表面処理鋼板は、熱可塑性樹脂フィルムとの密着性の良否について特に検討したものではないため、深絞り缶や、缶エンドなど加工の厳しい用途  
15 への適用は困難であった。特に薄肉化深絞り缶などにおいて、加工後も優れた耐食性を確保するためには、フィルム密着性が優れていることが特に必要とされている。

- そこで本発明の目的は、従来の表面処理鋼板の欠点を改善しつつ、加工後のフィルム密着性に優れたラミネート鋼板を製造するための基板として用いられる表面  
20 処理鋼板を提供することにある。

## 発明の開示

- 本発明のラミネート鋼板の製造法は、  
最表面にあるクロムオキシドの比表面積の値が1.08～1.35である表面  
25 処理鋼板を基板として、この基板の少なくとも片面にプラスチックフィルムをラミネートすることを特徴とする。

この方法により、最表面にあるクロムオキシドの比表面積の値が1.08～1.35である表面処理鋼板を基板として、この基板の少なくとも片面にプラスチックフィルムをラミネートしたラミネート鋼板が提供される。

そして、基板となる表面処理鋼板は、最表面にあるクロムオキシサイドの比表面積の値が1.08～1.35であることが望ましい。

上記表面処理鋼板は、鋼板上にクロムオキシサイド層を形成させた後、水又は温水で洗浄し、最表面にあるクロムオキシサイドの比表面積の値を1.08～1.3

5にすることにより製造される。

本発明のラミネート鋼板は、加工後のフィルム密着性に優れており、薄肉深絞り缶など加工の厳しい用途への適用ができる。

#### 発明を実施するための最良の形態

10 次に、本発明を実施例を用いてさらに詳細に説明する。

本発明の表面処理鋼板は、表面処理鋼板の素材としての鋼板、少なくとも片面上に金属クロム層及びクロムオキシサイド層が形成されている。

表面処理鋼板の素材としての鋼板は通常の低炭素鋼、極低炭素、高炭素鋼などが用いられる。

15 金属クロム層には、 $30 \sim 300 \text{ mg/m}^2$  の金属クロムが施されている。望ましくは $30 \sim 200 \text{ mg/m}^2$  である。下限を $30 \text{ mg/m}^2$  とする理由は耐食性を持たせるためであり、上限を $300 \text{ mg/m}^2$  とする理由はこれ以上増やしても耐食性の効果が飽和し、経済的でなくなるためである。

20 クロムオキシサイド層には、クロム換算で $5 \sim 40 \text{ mg/m}^2$  のクロムオキシサイドが施されている。下限を $5 \text{ mg/m}^2$  とする理由は、これ以下ではフィルムとの密着性に劣るためであり、上限を $40 \text{ mg/m}^2$  とする理由は、これ以上増やしても効果が飽和し、外観が暗褐色となるためである。

25 ラミネート鋼板を薄肉化深絞り缶などの厳しい加工を施し、加工後も優れた性能を確保するためには、フィルム密着性が特に大事な要件となる。このフィルム密着性を向上させるには幾つかの方法があるが、本発明では、フィルムと直接接触する表面処理鋼板の表面状態に着目したのである。すなわち、フィルムと直接接触する表面処理鋼板の表面状態は、一定の表面積を持ったものがフィルム密着性が優れていることが分かったのである。ここでいう表面積とは、従来概念である触針試験法で測定した表面粗さなどの概念と異なり、いわゆる表面活性度なる

概念に近似している。

本発明の請求項でいう比表面積とは、従来の触針試験法などでは測定できないような、極微小な凹凸が形成された表面状態をいい、表面処理鋼板の比表面積を特定の範囲にすることにより、フィルムとの密着力が高まったものである。すな

5 わち、本発明ではこの比表面積を1.08～1.35の範囲にすることが、フィルムの密着力向上に特に優れているという結果が得られた。この比表面積の値の測定は、凹凸が全く無いと仮定した場合のサンプルの面積（投影面積＝基準）を基準にして、その後本発明の実施例のサンプルを測定したもの（実面積）との比で表したものである。

- 10 本発明の表面処理鋼板にラミネートする熱可塑性樹脂フィルムとしては、
- (1) ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレンープロピレン共重合体、エチレンー酢酸ビニル共重合体、エチレンーアクリルエステル共重合体、アイオノマー等のオレフィン系樹脂フィルム、
  - (2) ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリブチレン
  - 15 テレフタレート、エチレンテレフタレート／イソフタレート共重合体等のポリエステル、
  - (3) ナイロン6、ナイロン6・6、ナイロン11、ナイロン12等のポリアミド、
  - (4) ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン等をあげることができる。

- 20 これらの熱可塑性樹脂フィルムは、耐熱性、耐食性、鋼板との接着性の点において、それぞれ、異なる特徴を有するが、食缶の内容物に応じて使い分けることができる。また、これら熱可塑性樹脂フィルムの原板への密着性が十分でない場合には、例えば、エポキシ系接着剤、フェノール系接着剤、アミド系接着剤、ウレタン系接着剤、酸変性オレフィン樹脂系接着剤、コポリアミド系接着剤、コポリ
- 25 リエステル系接着剤、これらのブレンド物などを介在させることもできる。

また、熱可塑性樹脂フィルムの厚みは、一般に、3～50  $\mu\text{m}$ の範囲にあることが望ましい。厚みが3  $\mu\text{m}$ 以下の場合には被覆作業性が著しく低下するとともに、ピンホールが発生し易く十分な加工耐食性が得られない。一方、50  $\mu\text{m}$ を超えた場合は、製缶分野で広く用いられている塗料と比較して経済的でない。熱可塑

性樹脂フィルムは、原板の両面に被覆される場合と片面に被覆される場合がある。

次に、本発明の表面処理鋼板の製造方法について述べる。

まず、冷延鋼板表面を脱脂、酸洗する。その後、無水クロム酸を主体とした浴に、めっき助剤として少量の硫酸、硫酸塩、弗酸、弗化物、硅弗化物のうち1種以上

5 添加した電解クロム酸浴中で、鋼板を陰極として金属クロムを析出させる。

この金属クロム層上にはクロムオキサイドが必然的に形成されるが、このクロムオキサイドでは本発明でいう比表面積の値を安定して一定の範囲内におさめることができない。本発明では、クロムオキサイドの形成方法が、比表面積を特定の範囲におさめるための極めて重要な要因であると考え、通常行われているティ

10 ンフリー鋼板の製造条件を限定した条件で行った。

(クロムオキサイド形成)

クロムオキサイドを形成させるためのめっき浴は、 $\text{CrO}_3$ 濃度を20～100 g/lで行う。また、代表的な助剤としてフッ化物を使用する。その他、硫酸、硅弗酸、ホウ弗酸やそれらのアルカリ金属塩の単独または硫酸との併用添加も行

15 われる。一般に弗素系の助剤の方が硫酸系の助剤よりも比表面積を大きくできる傾向にある。

助剤の量は、その種類により若干異なってくるが、クロム酸濃度の2～20重量%程度が適当である。

浴温度は、通常30～60℃で行う。陰極電流密度は、通常10～100 A/dm<sup>2</sup>で行うが、50 A/dm<sup>2</sup>以上とした方が比表面積の大きなクロム水和酸化

20 化物層が形成されやすい。

更に必要に応じて上記クロムオキサイド形成終了後に、常温水又は温水で洗浄することにより、クロム水和酸化物層の一部溶解を図り、比表面積の大きなクロムオキサイド層を形成させることもできる。

25 以下、本発明の好適な実施例について詳細に説明する。

(実施例1～5及び比較例1～3)

板厚0.16 mmの冷延鋼板を、通常の方法で電解脱脂、酸洗した後、 $\text{CrO}_3$  : 100 g/l, HF : 5 g/lのめっき浴を用い、浴温度 : 45℃, 電流密度 : 50 A/dm<sup>2</sup> で100 mg/m<sup>2</sup>の金属クロムをめっきした。水洗

後、さらに浴組成、電流密度及び洗浄条件を変えて鋼板の表面にクロムオキサイド層を形成させたサンプルを用意した。このサンプルの表面を、デジタル・インストルメント社製 (Digital Instruments) の原子力間力顕微鏡「ナノスコープIIIa」で、試料表面の1 $\mu$ m角の領域を1ライン当たり5  
5 12画素数で測定した。測定視野を変えて10ヶ所を測定し、その平均値を実表面積(分子)とし、試料表面が完全に平坦としたときの測定対象投影面積(分母=基準)に対する比を比表面積と定義した。

さらにこのサンプルのクロムオキサイド層の上にポリエチレンテレフタレート/イソフタレート共重合樹脂フィルムを250℃で熱融着させ、レトルトビール  
10 試験法によりフィルムの剥離長さを測定した。表1に、クロムオキサイド形成条件、本発明の実施例及び比較例を一覧表にして示した。

表 1

	浴組成 (g/l)	電流密度 (A/dm <sup>2</sup> )	洗浄条件	加材料量 (mg/m <sup>2</sup> )	試験 (mm)	比表面積 増加率(%)
実施例 1	CrO <sub>3</sub> :35g/l HF : 2g/l	50	室温, 5秒	15	15	12
実施例 2	CrO <sub>3</sub> :50g/l NaF: 3g/l	50	室温, 5秒	7	23	8
実施例 3	CrO <sub>3</sub> :30g/l NaF: 2g/l	100	室温, 5秒	20	12	15
実施例 4	CrO <sub>3</sub> :30g/l HF : 2g/l	70	80°C, 3秒	17	10	26
実施例 5	CrO <sub>3</sub> :30g/l HF : 2g/l	70	90°C, 2秒	17	2	35
比較例 1	CrO <sub>3</sub> :35g/l HF : 2g/l	50	室温, 5秒	5	50	2
比較例 2	CrO <sub>3</sub> :50g/l NaF: 0.8g/l	80	室温, 5秒	8	50	3
比較例 3	CrO <sub>3</sub> :30g/l HF : 2g/l	10	室温, 5秒	13	50	4



表 1 中の特性評価は次の方法によって行った。

(1) フィルム密着性

(レトルトピール試験) ポリエチレンテレフタレート/イソフタレート共重合樹脂フィルムをラミネートしたラミネート鋼板を 30mm 幅×100mm に切り出し、鋼板の部分のみを切断後（フィルムはつながっている）、折り曲げて治具に  
5 セットし 100g の荷重をかけた。この状態でレトルト釜の中にセットし、130℃×30 分の条件でレトルトし、フィルムの剥離長さを測定することにより、フィルム密着性を評価した。

本発明の表面処理鋼板を用いたラミネート鋼板は、いずれもフィルムの剥離が  
10 少なく優れた結果が得られた。これに対し、比較例のラミネート鋼板は上部より 50mm 以上の剥離が生じた。

産業上の利用可能性

本発明のラミネート鋼板用の原板は、ラミネート面の比表面積を特定範囲に規定したので、加工後のフィルム密着性に優れており、薄肉化深絞り缶など加工の  
15 厳しい用途への適用ができる。

### 請 求 の 範 囲

1. 最表面にあるクロムオキシドの比表面積の値が1.08～1.35である  
表面処理鋼板を基板として、この基板の少なくとも片面にプラスチックフィルム  
5 をラミネートするラミネート鋼板の製造法。
2. 最表面にあるクロムオキシドの比表面積の値が1.08～1.35である  
表面処理鋼板を基板として、この基板の少なくとも片面にプラスチックフィルム  
をラミネートしたラミネート鋼板。
3. 最表面にあるクロムオキシドの比表面積の値が1.08～1.35である  
10 プラスチックフィルムラミネート用の表面処理鋼板。
4. 鋼板上にクロムオキシド層を形成させた後、水又は温水で洗浄し、最表面  
にあるクロムオキシドの比表面積の値を1.08～1.35にするプラスチッ  
クフィルムラミネート用の表面処理鋼板の製造方法。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01202

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int. Cl<sup>6</sup> C23C22/24, C25D11/38, B32B15/08

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int. Cl<sup>6</sup> C23C22/00-22/86, C23C28/00-28/04, C25D11/38, C25D5/00-5/56, B32B15/00-15/20

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922 - 1996
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971 - 1996
Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994 - 1996

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP, 6-114999, A (NKK Corp.), April 26, 1994 (26. 04. 94), Claims 1, 2, 3, line 45, column 4 to line 17, column 5 (Family: none)	1 - 4
X	JP, 6-39963, A (NKK Corp.), February 15, 1994 (15. 02. 94), Claims 1 to 6, line 32, column 4 to line 16, column 5 & EP, 562611, A & US, 5389451, A	1 - 4
A	JP, 7-195616, A (NKK Corp.), August 1, 1995 (01. 08. 95), Claim 2, lines 6 to 41, column 4, lines 24 to 43, column 6 (Family: none)	1 - 4
A	JP, 7-138786, A (Toyo Kohan Co., Ltd.), May 30, 1995 (30. 05. 95), Claims 1, 5, lines 29 to 35, column 4 (Family: none)	1 - 4
A	JP, 6-101092, A (Nippon Steel Corp.),	1 - 4

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

## \* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&amp;" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

July 9, 1996 (09. 07. 96)

Date of mailing of the international search report

July 23, 1996 (23. 07. 96)

Name and mailing address of the ISA/

Japanese Patent Office

Facsimile No.

Authorized officer

Telephone No.

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP96/01202

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
	April 12, 1994 (12. 04. 94), Claims 1, 2, lines 24 to 41, column 2 (Family: none)	
A	JP, 5-69508, A (Kawasaki Steel Corp.), March 23, 1993 (23. 03. 93), Claim 1, lines 37 to 45, column 3 (Family: none)	1 - 4
A	JP, 3-239538, A (Toyo Kohan Co., Ltd.), October 25, 1991 (25. 10. 91), Claims 1 to 3, examples 1 to 4 (Family: none)	1 - 4
A	JP, 1-280531, A (Nippon Steel Corp.), November 10, 1989 (10. 11. 89), Claim 2, line 14, lower left column to line 4, lower right column, page 2 (Family: none)	1 - 4

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C 23 C 22 / 24, C 25 D 11 / 38, B 32 B 15 / 08

## B. 調査を行った分野

## 調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl<sup>1</sup> C 23 C 22 / 00 - 22 / 86, C 23 C 28 / 00 - 28 / 04  
C 25 D 11 / 38, C 25 D 5 / 00 - 5 / 56, B 32 B 15 / 00 - 15 / 20

## 最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922~1996年  
日本国公開実用新案公報 1971~1996年  
日本国登録実用新案公報 1994~1996年

## 国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP, 6-114999, A, 日本鋼管株式会社, 26.4月. 1994(26.04.94), 請求項1、2、3、及び第4欄第45行~第5欄第17行 (ファミリーなし)	1-4
X	JP, 6-39963, A, 日本鋼管株式会社, 15.2月. 1994(15.02.94) 請求項1~請求項6、及び第4欄第32行~第5欄第16行 & EP, 562611, A & US, 5389451, A	1-4
A	JP, 7-195616, A, 日本鋼管株式会社, 1.8月. 1995(01.08.95) 請求項2、及び第4欄第6行~第4欄第41行、第6欄第24行~第6欄第43行 (ファミリーなし)	1-4

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」先行文献ではあるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

09.07.96

国際調査報告の発送日

23.07.96

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

瀬 良 聡 機

4K

9445

電話番号 03-3581-1101 内線 3435

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP, 7-138786, A, 東洋鋼板株式会社, 30.5月.1995(30.05.95) 請求項1、請求項5、及び第4欄第29行～第4欄第35行 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 6-101092, A, 新日本製鐵株式会社, 12.4月.1994(12.04.94) 請求項1、2、及び第2欄第24行～第2欄第41行 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 5-69508, A, 川崎製鐵株式会社, 23.3月.1993(23.03.93) 請求項1、及び第3欄第37行～第3欄第45行 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 3-239538, A, 東洋鋼板株式会社, 25.10月.1991(25.10.91) 請求項1、2、3、及び実施例1～実施例4 (ファミリーなし)	1-4
A	JP, 1-280531, A, 新日本製鐵株式会社, 10.11月.1989(10.11.89) 請求項2、及び第2頁左下欄第14行～右下欄第4行 (ファミリーなし)	1-4